

●公開特許公報(A) 平4-34590

⑨Int. Cl.¹

G 09 F 21/06
B 29 C 55/12
B 32 B 7/02

識別記号

庁内整理番号

6447-5C
7258-4F
6639-4F*

⑨公開 平成4年(1992)2月5日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

④発明の名称 バルーン

⑨特 願 平2-142740

⑨出 願 平2(1990)5月31日

⑨発 明 者 宮 下 和 久 茨城県牛久市東鷗穴町1000番地 三菱モンサント化成株式会社筑波工場内

⑨発 明 者 森 賢 二 茨城県牛久市東鷗穴町1000番地 三菱モンサント化成株式会社筑波工場内

⑨出 願 人 三菱化成ポリテック株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

⑨代 理 人 弁理士 岡田 数彦
最終頁に続く

明 細 書

1 発明の名称

バルーン

2 特許請求の範囲

- (1) 厚みが10～30μmのガスバリアー性樹脂層(A)と厚みが3～30μmのヒートシール性樹脂層(B)との複合フィルムより成り、ガスバリアー性樹脂層(A)が、厚み3～10μmのポリアミド層、厚み3～20μmのエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物層および厚み3～10μmのポリアミド層を当該列記順に積層した二軸延伸積層フィルムであることを特徴とするバルーン。

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、バルーンに関するものであり、詳しくは、浮遊保持能力と形態保持能力に優れ、耐ピンホール性および印刷性が改良されたバルーンに関するものである。

〔従来の技術〕

従来より、バルーン用材料として、各種の

ものが知られているが、近時、浮遊保持能力と形態保持能力に優れているバルーンとして、二軸延伸ポリビニルアルコール系樹脂層または金属蒸着層を有する二軸延伸ポリビニルアルコール系樹脂層のガスバリアー性樹脂層とヒートシール樹脂層との複合フィルムより成るバルーンが提案されている(特開平2-43036号)。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、上記のバルーンは、耐ピンホール性に劣り、バルーンを膨らませる前の輸送時にピンホールが生じ易いという問題がある。また、特に、デコレーション用途では、バルーンのフィルム表面に印刷を施すことが多いが、ポリビニルアルコール系樹脂は、印刷性が悪く、綺麗に仕上がらないという問題がある。

本発明は、浮遊保持能力と形態保持能力に優れ、耐ピンホール性および印刷性が改良されたバルーンの提供を目的とするものである。

〔課題を解決するための手段〕

スバリアー性樹脂層 (A) と厚みが $3 \sim 30 \mu$ のヒートシール性樹脂層 (B) との複合フィルムより成り、ガスバリアー性樹脂層 (A) が、厚み $3 \sim 10 \mu$ のポリアミド層、厚み $3 \sim 20 \mu$ のエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物層および厚み $3 \sim 10 \mu$ のポリアミド層を当該列記順に積層した二軸延伸積層フィルムであることを特徴とするバルーンにより達成される。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のバルーンは、従来のバルーンと同様に、ガスバリアー性樹脂層 (A) とヒートシール性樹脂層 (B) との複合フィルムより成る。

先ず、ガスバリアー性樹脂層 (A) について説明する。

本発明において、ガスバリアー性樹脂層 (A) は、厚み $3 \sim 10 \mu$ のポリアミド層、厚み $3 \sim 20 \mu$ のエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物層および厚み $3 \sim 10 \mu$ のポリアミド層を当該列記順に積層した、全厚み $10 \sim 30 \mu$ の二軸延伸積層フィルムを使用する。

脂肪族ジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサジカルボン酸のような脂環式ジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、キシリレンジカルボン酸のような芳香族ジカルボン酸のような二塩基酸類が挙げられ、ジアミンの具体例としては、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、トリデカメチレンジアミン、ヘキサデカメチレンジアミン、オクタデカメチレンジアミン、2, 2, 4

(又は2, 4, 4) -トリメチルヘキサメチレンジアミンのような脂肪族ジアミン、シクロヘキサジジアミン、メチルシクロヘキサジジアミン、ビス-(4, 4' -アミノシクロヘキシル) メタンのような脂環式ジアミン、キシリレンジアミンのような芳香族ジアミンが挙げられる。

上記のポリアミド系樹脂には、本発明の趣旨を

本発明で使用するポリアミド層に用いるポリアミド系樹脂は、一般的には、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン12、ナイロン6/66、芳香族ナイロン等を指し、原料としては、具体的には、 ϵ -カプロラクタム、エナントラクタム、カプリルラクタム、ラウリルラクタム、 α -ピロリドン、 α -ピペリドンのようなラクタム類、6-アミノカプロン酸、7-アミノヘプタン酸、9-アミノノナン酸、11-アミノウンデカン酸のような ω -アミノ酸類またはジカルボン酸とジアミンとのナイロン塩が用いられる。

そして、ジカルボン酸の具体例としては、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカンジオン酸、ドデカンジオン酸、トリデカンジオン酸、テトラデカンジオン酸、ヘキサデカンジオン酸、ヘキサデセンジオン酸、オクタデカンジオン酸、オクタデセンジオン酸、エイコサジオン酸、エイコセンジオン酸、ドコサジオン酸、2, 2, 4-トリメチルアジピン酸のような

越えない限り、各種の安定剤、フィラー、顔料、染料、滑剤、ブロッキング防止剤あるいは各種熱可塑性樹脂等の周知の添加剤を配合してもよい。

本発明で使用するエチレン酢酸ビニル共重合体けん化物 (EVOH) は、エチレン-酢酸ビニル共重合体をけん化して製造されるものであり、エチレン含有量が20~70mol %、好ましくは25~50mol %、酢酸ビニル成分のけん化度が95mol %以上、好ましくは98mol %以上のものが通常使用される。エチレン含有量が20mol %未満の場合は、熔融押出性が十分でなく、着色変質し易く、一方、70mol %を超える場合は、酸素遮断性や印刷適性等の物性が十分でない。また、けん化度が95mol %未満の場合は、酸素遮断性や耐湿性が十分でない。

上記のEVOHは、少量のプロピレン、イソブテン、 α -オクテン、 α -ドデセン、 α -オクタデセン等の α -オレフィン、不飽和カルボン酸、その塩、部分アルキルエステル、完全アルキルエステル、ニトリル、アミド若しくは無水物または

不飽和スルホン酸もしくはその塩等のモノマー成分を含んでいても差し支えない。また、EVOHに少量のポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂等を混合しても差し支えない。

本発明で使用するガスバリアー性樹脂層(A)は、ポリアミド/エチレン酢酸ビニル共重合体けん化物/ポリアミドの二軸延伸積層フィルムである。積層フィルムが無延伸または一軸延伸フィルムである場合には、バルーンの機械的強度に問題が生じるだけでなく、形態保持能力も低下し、多色印刷時のピッチ精度にも問題がある。

上記の二軸延伸積層フィルムを製造するためには、一般的には、共押出法を用いる。

すなわち、各樹脂を押出し、フィードブロック内あるいはTダイ内で積層後、ロール上で急冷して製膜して未延伸シートを得、その後、二軸延伸して熱処理する。

二軸延伸の方法は、例えば、特開昭52-115880号に記載の同時二軸延伸、特開昭61-

273931号に記載の逐次二軸延伸のいずれであってもよい。また、現状ダイを用いて製膜後に延伸してもよい。

テンター逐次二軸延伸の場合は、例えば、共押出成形シートを50℃～75℃の温度範囲に加熱し、ロール式縦延伸機によって縦方向に2～5倍に延伸し、続いてテンター式横延伸機によって60℃～95℃の範囲内で横方向に2～5倍に延伸すればよい。また、テンター同時二軸延伸、チューブラー同時二軸延伸の場合は、例えば60℃～100℃で縦横同時に各方向に2～5倍に延伸すればよい。

本発明において、二軸延伸積層フィルムの全厚みは、10～30μ、好ましくは12～25μである。この範囲内の厚みであるときに優れた形態保持能力と浮遊保持能力を兼ね備え、且つ、耐ピンホール性の高いバルーンを得ることができる。10μ未満の場合は、ガスバリアー性、強度、形態保持能力に劣る。30μを越える場合は、バルーンの重量が大きくなり、その結果、形態保持能力

はあっても浮遊保持能力に劣る。

本発明において、二軸延伸積層フィルムのエチレン酢酸ビニル共重合体けん化物層の厚みは、3～20μ好ましくは4～15μである。3μ未満の場合は、ガスバリアー性、形態保持能力に劣り、20μを越える場合は、二軸延伸積層フィルムの耐ピンホール性が劣る。一方、ポリアミド層の厚みは、3～10μ好ましくは4～9μである。3μ未満の場合は、耐ピンホール性に劣り、10μを越える場合は、バルーンの重量が増すばかりか、耐ピンホール性の改善効果も飽和してくる。

また、本発明においては、外観および形態保持能力のより一層の改善を図るために、上記の二軸延伸積層フィルムに金属やセラミックスを蒸着することができる。蒸着物質としては、アルミニウム金属、酸化アルミニウム、酸化珪素、窒化珪素等が挙げられる。また、抜き蒸着加工(パーライト加工・バスター加工等の名で行われているもの)やストライプ蒸着したフィルムも使用できる。

明する。

本発明において、ヒートシート性樹脂としては高密度ポリエチレン(HDPE)、中密度ポリエチレン(MDPE)、低密度ポリエチレン(LDPE)、ポリプロピレン(PP)、エチレン酢酸ビニル共重合体(EVA)、エチレンメタクリレート共重合体(EMA)、エチレンエチルアクリレート共重合体(EEA)、エチレンメタクリレート共重合体(EMMA)、エチレンアクリル酸エチル共重合体(EAA)、エチレンメタクリル酸エチル共重合体(EMAA)、接着性ポリエチレン、アイオノマー樹脂、EVA酸化物、線状低密度ポリエチレン(LLDPE)或いはそれらの共重合体を使用される。

ヒートシール層の厚み(複層である場合はその合計厚み)は、3～30μ、好ましくは10～25μである。この範囲内の厚みであるときに優れた浮遊保持能力と機械的強度を兼ね備えたバルーンを得ることができる。ヒートシート層の厚みが3

μ を超える場合は、バルーンの重量が大きくなり、その結果、大きなバルーンでないと浮遊しなくなる。このような関係から、ヒートシール層の厚みは、バルーンの大きさ、要求強度等に応じ、前記範囲内から適宜選択するのがよい。

ガスバリアー性樹脂層(A)とヒートシール性樹脂層(B)の複合化(積層)は、両層のドライラミネーション法によってもよく、または、押出ラミネーション法もしくはポリアミド/エチレン酢酸ビニル共重合体けん化物/ポリアミド/ヒートシール性樹脂の積層順で共押出しを行い、これを二軸延伸する方法によってもよい。

本発明においては、バルーン全体にヒートシール性樹脂層(B)が存在する必要はなく、バルーンのシール部のみに存在させることも可能である。しかしながら、一般的には、材料の価格、加工費、取扱い易さ等より押出しラミネーションを採用し、バルーン全体にヒートシール性樹脂層(B)を設ける場合が多い。

ヒートシール層性樹脂(B)は、1層である必

要はなく、ガスバリアー性樹脂層(A)の両側に設けてもよい。ヒートシール層(B)が1層の場合は、合掌シールしかできないが、上記のように2層設けた場合は、合掌シールだけでなく、封閉貼りができ、できあがったバルーンの外觀が綺麗になる。

本発明においては、ヒートシール時の耐熱性改善のために、二軸延伸PETフィルムや二軸延伸ナイロンフィルムを最外層に積層してもよい。この場合、全厚みを60 μ 以下、特に45 μ 以下にすることが浮力の点から望ましい。

本発明のバルーンは、特に、玩具用、デコレーション用に好適に使用されるが、バルーンの大きさとしては、バルーンにヘリウム等のガスを200cc〜60ℓ位充填できる程度のものが特に好適である。そして、小さなバルーンの場合は、できるだけ薄い層構成にする必要があり、バルーンの大きさにより、その厚みを考慮するのが望ましい。

(実施例)

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明す

るが、本発明は、その要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

なお、以下の例にて得られたバルーンの評価結果は、表-1に示す。

実施例1

(A) NY6/EVOH/NY6二軸延伸積層フィルムの作製

ナイロン6レジン(三菱化成製ノバミッド1022)を2台の押出し機より押出し、更に、EVOH(エチレン含有量32mol%、けん化度99.6mol%、陶クラレ製エパールEP-F101B)をもう1台の押出し機より押出してNY6/EVOH/NY6の順にT-ダイ内で積層し、更に、30℃の冷却ロール上で急冷し、各層42 μ 、計126 μ のキャストフィルムを得た。このフィルムを50℃に昇温後、ロール式延伸機で流れ方向に3倍に延伸し、更に、テンターで流れ方向と直角方向に90℃で3.5倍に延伸、更に、200℃で熱処理して全体厚み12 μ の二軸延伸積層フィルムを得た。このフィルムの両面をコロナ処理

して、濡れ試験による濡れ性を52dyn以上とした。

(B) 印刷

上記のフィルムの片面を6色で印刷した。

外觀上は全く問題なく良好に印刷された。

(C) 複合フィルムとバルーンの作製

上記の二軸延伸積層フィルム層にイソシアネート系のアンカーコート剤(東洋モートン製AD-503/CAT-10)を固形分として0.2g/㎡塗布し、溶剤を蒸発させた後、LDPE(三菱化成製ノバテックL-300)を温度320℃、膜厚15 μ で押出し、複合フィルムを得た。

上記の複合フィルムを40℃で2日間エージングを行った後、165℃でヒートシールし、第1図に示すような直径45cmのバルーンを作製し、ヘリウムを注入した。

第1図は、得られたバルーンの縦断面であり、図中、(1)はガスバリアー性樹脂層(NY6/EVOH/NY6の二軸延伸積層フィルム)、(2)はヒートシール性樹脂層(LDPE)、

(3) はヘリウムの注入口を示す。

実施例2

実施例1において、得られた複合フィルムを40℃で2日間エージングを行った後、ゲルポフレックス tester (米軍規格 MIL-B-131G FED-STD-101 Method No 2071) により、200回屈曲処理して使用した他は、実施例1と同様にしてバルーンを作製し、ヘリウムを注入した。但し、LDPE層の厚みは、20 μ とした。

なお、上記の屈曲処理は、耐ピンホール性を評価するために行ったものであり、この処理によりピンホールが生じた場合は、バルーンの浮遊日数や形態保持日数が短くなり、また、ピンホールの発生程度によってはバルーンが膨らまない結果となる。

実施例3

実施例1において、二軸延伸複層フィルムにアルミニウム金属を真空蒸着して使用した他は、実施例1と同様にしてアンカーコート剤を塗布し、

3 \times 3倍の二軸延伸にて得た膜厚15 μ のエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物(エチレン含有量32モル%)フィルムの片面をコロナ処理して濡れ試験による濡れ52dyn以上とした。

上記のフィルムの片面を6色で印刷して印刷性を評価したところ、印刷抜けが見られた。

上記のフィルムを使用し、実施例1と同様にして複合フィルムを得、実施例2と同様にして屈曲処理を行い、次いで、実施例1と同様にしてバルーンを作製し、ヘリウムを注入した。

しかしながら、屈曲処理により発生したピンホールのためにバルーンは膨らまなかった。

(以下、余白)

複合フィルムを得た。

次いで、複合フィルムを40℃、2日間エージングを行った後、実施例1と同様にしてバルーンを作製し、ヘリウムを注入した。

比較例1

実施例1において、LDPEの膜厚を50 μ に変更した他は、実施例1と同様にしてバルーンを作製し、ヘリウムを注入した。

比較例2

3 \times 3倍の二軸延伸にて得た膜厚12 μ のナイロンフィルムにアルミニウム金属を真空蒸着し、実施例1と同一条件下にアンカーコート剤塗布して溶剤を蒸発させた後、PP(チッソ製F-8090)を温度300℃、膜厚15 μ で押出し、複合フィルムを得た。

上記の複合フィルムを40℃で2日間エージングを行った後、実施例2と同様にして屈曲処理を行い、次いで、実施例1と同様にしてバルーンを作製し、ヘリウムを注入した。

比較例3

	外 層		内 層		浮遊日数	膨脹保持日数	注
	層構成	厚み	組成	厚み			
実施例1	NY6/EVOH/NY6	4/4/4 μ	LDPE	15 μ	22日	20日	
実施例2	NY6/EVOH/NY6	4/4/4 μ	LDPE	20 μ	25	22	
実施例3	Al-NY6/EVOH/NY6	4/4/4 μ	LDPE	15 μ	30	30	
比較例1	NY6/EVOH/NY6	4/4/4 μ	LDPE	50 μ	浮遊せず	22	
比較例2	Al-NY	12 μ	PP	15 μ	6	5	
比較例3	Al-EVOH	15 μ	LDPE	15 μ	膨らまず		

〔発明の効果〕

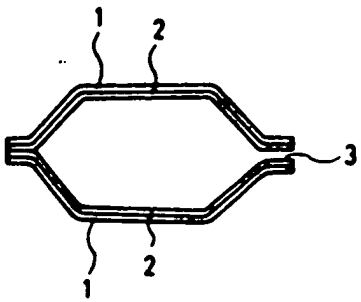
本発明によれば、浮遊保持能力と形態保持能力に優れ、耐ピンホール性および印刷性が改良されたバルーンが提供される。そして、本発明のバルーンは、特に、回転楕円体、球体、円柱状、円錐状、正四面体、立方体、飛行機形等に形成され、玩具、販売促進用品、ショーウィンドー内のデコレーション、屋外での看板等のデコレーション用に好適に使用する事ができる。

4 図面の簡単な説明

第1図は本発明のバルーンの一例の断面図である。

図中、(1)はガスバリアー性樹脂層、(2)はヒトシール性樹脂層、(3)はヘリウムの注入口を示す。

第 1 図



出願人 三菱モンサント化成株式会社
代理人 弁理士 岡田 敦彦

第1頁の続き

④Int.Cl. ⁹		識別記号	庁内整理番号
B 32 B	7/02	1 0 2	6639-4F
	27/00		7717-4F
	27/08		7258-4F
	27/28		6122-4F
B 64 B	1/40	1 0 2	7812-3D
// B 29 K	23:00		4F
	77:00		4F
B 29 L	9:00		4F

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.